

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-92961
(P 2 0 0 2 - 9 2 9 6 1 A)
(43) 公開日 平成14年3月29日 (2002.3.29)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード	(参考)
G11B 7/24	541	G11B 7/24	541 K 4J040	
			541 B 5D029	
C09J 4/00		C09J 4/00		

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全6頁)

(21) 出願番号 特願2000-274325 (P 2000-274325)

(22) 出願日 平成12年9月11日 (2000.9.11)

(71) 出願人 000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(72) 発明者 徳田 清久
埼玉県与野市上落合6-8-22-203
(72) 発明者 水谷 剛
埼玉県与野市上落合6-8-22-201
(72) 発明者 石井 一彦
埼玉県川越市伊勢原町4-10-5
(72) 発明者 横島 実
茨城県取手市井野台4-6-32

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ディスク用接着剤組成物、硬化物および物品

(57) 【要約】

【課題】 2枚のディスク基板を貼り合わせる光ディスクの接着剤において、一方のディスク基板の半透明反射膜が、銀化合物あるいはその合金からなる半透明反射膜を有する貼りわせ光ディスクにおいて、高い耐久性を付与できる接着剤とその硬化物を提供する。

【解決手段】 光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型接着剤において、光ディスク基板を貼り合わせ紫外線で硬化させた後の接着剤硬化物を水抽出したPHが4.0～8.0である事を特徴とする光ディスク貼り合わせ用接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型接着剤組成物において、光ディスク基板を貼り合わせ紫外線で硬化させた後の接着剤硬化物を水抽出したPHが4.0～8.0である事を特徴とする光ディスク貼り合わせ用接着剤組成物。

【請求項2】請求項1の紫外線硬化型接着剤組成物において、ウレタン(メタ)アクリレート(A)、(メタ)アクリレートモノマー(B)、光重合開始剤(C)、光塩基発生剤(D)を必須成分とする光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型接着剤樹脂組成物。

【請求項3】リン酸(メタ)アクリレート化合物(E)を必須成分に追加した請求項2の紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項4】ビスフェノール型エポキシアクリレート(F)を必須成分に追加した請求項2ないし3の紫外線硬化型接着剤樹脂組成物。

【請求項5】請求項2の光塩基発生剤(D)が2-メチル-〔4-(メチルチオフェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパノン〕をである請求項2、3ないし4の紫外線硬化型接着剤組成物。

【請求項6】紫外線硬化型接着剤中に、リン酸(メタ)アクリレート化合物(E)が0.005～5重量部、光塩基発生剤(D)である2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノンが0.005～8重量部である請求項1から5の接着剤組成物。

【請求項7】請求項1から6の紫外線硬化型接着剤組成物で貼り合わせる光ディスク基板の一方が銀化合物あるいはその合金からなる半透明反射膜を有する貼り合わせ光ディスク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光ディスク用接着剤組成物に関し、特にDVDに代表される2枚のディスク基板を貼り合わせ紫外線によって硬化、接着する光ディスク用接着剤組成物、硬化物および物品に関する。

【0002】

【従来の技術】現在、実用化されているDVDの貼り合わせ型の光ディスクは、記録層の構成において記録層が一層で記録容量がおよそ5ギガバイトのDVD-5と記録層が2層で記録容量がおよそ9ギガバイトのDVD-9とがあり、現在では記録容量の大きいDVD-10とDVD-9が主流となってきている。また、現在の主流のDVD-9の基板は、全反射膜にアルミニウム化合物を用い、半透明反射膜に金を用いている。半透明反射膜は全反射膜に比べレーザーを透過させなければならないため、薄膜化されなければならない安定な化合物の代表である金を用いられてきた。

【0003】しかしながら、金は高価な材料であるため、半透明反射膜材料はシリコン化合物や銀化合物へと

移行検討されてきている。また、現在、記録容量をさらに高めるために青色レーザーの検討が進んでいる。赤色レーザーの場合は半透明反射膜が金、シリコンまたは銀化合物であっても赤色レーザーの透過性は問題なかったが、青色レーザーの400nm付近の透過性から使用できるのは銀化合物が有効であることが確認されてきた。しかしながら、銀化合物は金化合物よりも酸化を受けやすく、不安定である。銀化合物の半透明反射膜を使用した貼り合わせディスクでは、金を半透明反射膜とした従来の貼り合わせ光ディスクと同等の耐久性が得られず、未だ耐久性に置いて満足できる接着剤が提供されていない状況にある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】銀化合物等からなる半透明反射膜を接着する事によって得られる貼り合わせ光ディスクにおいても、従来の金半透明反射膜を使用した光ディスクと同等の高い耐久性を付与できる接着剤を提供することをその課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、銀化合物からなる半透明反射膜を接着した場合においても高い信頼性が得られる接着剤組成物を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型接着剤組成物において、

(1) 光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型接着剤組成物において、光ディスク基板を貼り合わせ紫外線で硬化させた後の接着剤硬化物を水抽出したPHが4.0～8.0である事を特徴とする光ディスク貼り合わせ用接着剤組成物。

(2) (1)の紫外線硬化型接着剤において、ウレタン(メタ)アクリレート(A)、(メタ)アクリレートモノマー(B)、光重合開始剤(C)、光塩基発生剤

(D)を必須成分とする光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型接着剤樹脂組成物。

(3) リン酸(メタ)アクリレート化合物(E)を必須成分に追加した(2)の紫外線硬化型樹脂組成物。

(4) ビスフェノール型エポキシアクリレート(F)を必須成分に追加した(2)ないし(3)の紫外線硬化型接着剤樹脂組成物。

(5) (2)の光塩基発生剤(D)が2-メチル-〔4-(メチルチオフェニル)-2-モルフォリノ-1-プロパノン〕をである(2)、(3)ないし(4)の紫外線硬化型接着剤組成物。

(6) 紫外線硬化型接着剤中に、リン酸(メタ)アクリレート化合物(E)が0.005～5重量部、光塩基発生剤(D)である2-メチル-〔4-(メチルチオ)フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノンが0.005～8重量部である(1)から(5)の接着剤組成

物。

(7) (1) から (6) の紫外線硬化型接着剤で貼り合わせる光ディスク基板の一方が銀化合物あるいはその合金からなる半透明反射膜を有する貼り合わせ光ディスクを提供する。

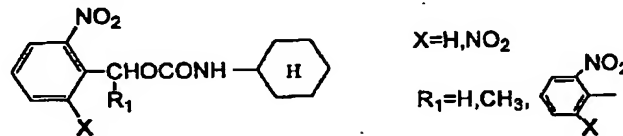
【0007】

【発明の実施の形態】 一般的な光ディスク貼り合わせ用紫外線硬化型接着剤において、ディスクを貼り合わせ紫外線で硬化させた後の接着剤硬化物を水抽出したPHは4.0前後の酸性を示す。光ディスクの信頼性に関して一般的な評価方法として高温高湿下における耐久性評価が実施されている。その際、硬化物を水抽出したPHが4.0未満になっていると半透明反射膜が銀化合物あるいは合金である場合、半透明反射膜が外観上変色したり、電気的信号の劣化が生じる。接着剤硬化物を水抽出

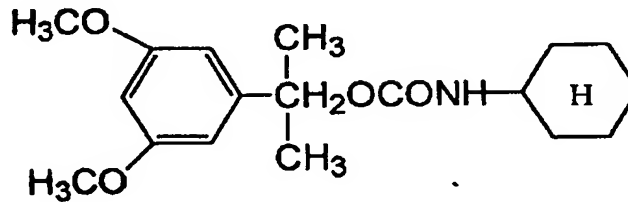
したPHが4.0～8.0となるように調整すると耐久性試験後でも良好な耐久性が得られることを見出した。接着剤中にアミン類のような塩基性を示す添加剤を添加すればよいが、一般的にラジカル重合系の紫外線硬化樹脂に用いられている(メタ)アクリレート化合物は塩基の存在下で安定性が悪く、製品として好ましくない。そこで、紫外線が照射された時に塩基性を示すような物質を発生させる化合物を添加する事が好ましいことを見出した。紫外線等の光が照射された時にアミン等の塩基性物質を発生させるものとしては、光塩基発生剤(D)を挙げる事ができる。光塩基発生剤としては、例えば下記の構造のものを挙げる事ができる。

【0008】

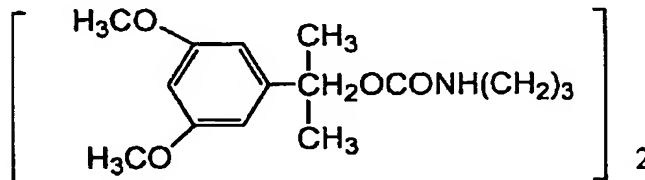
【化1】



【化2】



【化3】



【0011】 また、光重合開始剤として用いられているの2-メチル- [4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノンも同様な挙動を示す事が明らかとなり好ましく用いることができる。上記材料は1種、2種以上でも任意の割合で混合使用してもかまわない。組成物中の使用量としては、0.005～8重量部が好ましく、特に好ましいは0.01～5重量部が好ましい。ウレタン(メタ)アクリレート(A)は、下記多価アルコール、有機ポリイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物との反応によって得られる。多価アルコールとして例えば、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリシクロデカンジメチロール、ビス-[ヒドロキシメチル]-シクロヘキ

サン等、また前記多価アルコールと多塩基酸(例えば、コハク酸、フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テレフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、テトラヒドロ無水フタル酸等)との反応によって得られるポリエステルポリオール、及び前記多価アルコールとε-カプロラクトンとの反応によって得られるカプロラクトンアルコール、及びポリカーボネートポリオール(例えば、1,6-ヘキサジオールとジフェニルカーボネートとの反応によって得られるポリカーボネートジオール等)、及びポリエーテルポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキサイド変性ビスフェノールA等があげられる。有機ポリイソシアネートとしては、例えばイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソ

シアネート、ジシクロペンタニルイソシアネート等が挙げられる。ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物としては、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ジメチロールシクロヘキシルモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシカプロラクトン（メタ）アクリレート等が挙げられる。上記ウレタンアクリ（メタ）アクリレートは1種、2種以上でも任意の割合で混合使用してもかまわない。組成物中の使用量としては、1～70重量部が好ましく、特に好ましくは5～50重量部が好ましい。ウレタン（メタ）アクリレート（A）の分子量としては、400～10000が好ましい。

【0012】本発明で用いる（メタ）アクリレートモノマー（B）は、分子中に1個の（メタ）アクリレート基を有する単官能モノマーと分子中に2個以上の（メタ）アクリレート基を有する多官能モノマーに分類できる。分子中に1個の（メタ）アクリレート基を有する単官能モノマーとしては、例えばトリシクロデカン（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエンオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、イソボロニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、フェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、モルフォリン（メタ）アクリレート、フェニルグリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、分子中に2個以上（メタ）アクリレート基を有する（メタ）アクリレートモノマー（B）としては、例えばネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらモノマーは1種、2種以上でも任意の割合で混合使用してもかまわない。組成物中の使用量としては、5～90重量部が好ましく、特に好ましくは10～70重量部が好ましい。

【0013】本発明の光重合開始剤（C）としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル〕-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタン-1-オン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフォスフィンオキサイド、ビス（2,6-ジメトキシベンゾイル）-2,4,4-トリメチルベンチルフォスフィンオキサイド等が挙げる事ができ、特に好ましくは、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-〔4-（2-ヒドロキシエトキシ）-フェニル〕-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンである。これらの光重合開始剤は1種、2種以上でも任意の割合で混合使用してもかまわない。組成物中の使用量としては、0.5～20重量部が好ましく、特に好ましくは1～10重量部が好ましい。さらにアミン類などの光重合開始助剤と併用することもできる。また、本発明で使用するアミン類等の光重合開始助剤としては、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル等を挙げられる。組成物中の使用量としては、0.005～5重量部が好ましく、特に好ましくは0.01～3重量部が好ましい。

【0014】本発明で使用するリン酸（メタ）アクリレート化合物（E）としては、リン酸エステル骨格を有する（メタ）アクリレートであれば、モノエステル、ジエステルあるいはトリエステルでもよく、例えば、エチレンオキシド変性フェノキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ブトキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性オクチルオキシ化リン酸（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸ジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。上記リン酸（メタ）アクリレートは1種、2種以上でも任意の割合で混合使用してもかまわない。組成物中の使用量としては、0.005～5重量部が好ましく、特に好ましくは0.05～3重量部が好ましい。なお、本発明においては、燐酸（メタ）アクリレート化合物（E）0.05～5重量部と光塩基性成分（D）として、2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノ-1-プロパノン0.05～5重量部をともに含んだ場合

がより好ましい。

【0015】本発明で使用するビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(F)として例えば、油化シェルエポキシ社製エポコート802、1001、1004等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、及びエポコート4001P、4002P、4003P等のビスフェノールF型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との反応によって得られるエポキシアクリレートが挙げられる。上記ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレートは1種、2種以上でも任意の割合で混合使用してもかまわない。組成物中の使用量としては、1～50重量部が好ましく、特に好ましいは5～40重量部が好ましい。ビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート(F)の分子量としては、500～10000が好ましい。

【0016】本発明の接着剤組成物は、各成分を常温～80℃で混合溶解して得ることができる。本発明の硬化物は常法により紫外線、可視光線などの光線を照射する事により得ることができる。

【0017】更に本発明には高分子ポリマーとして、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアクリル系、ポリウレタン系、ポリビニル系樹脂を使用することもできる。有機溶剤、シランカップリング剤、重合禁止剤、レベリング剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、表面潤滑剤、充填剤などの添加剤も併用することができる。

【0018】本発明の接着剤組成物の光照射硬化は、紫外～近紫外の光線を照射するランプであれば光源を問わない。例えば、低圧、高圧または超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、(パルス)キセノンランプ、また無電極ランプなどが挙げられる。

【0019】本発明の接着剤は、貼り合わせた接着層の膜厚が1～100μmとなるよう接着できれば塗工方法は問わないが、スピンコート法、2P法、ロールコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。2枚の光ディスク基板を接着層が1～100μmとなる様に貼り合わせた後、片側もしくは両面から紫外～近紫外の光線を照射

して硬化し、接着する。

【0020】

【実施例】以下本発明を実施例により更に具体的に説明する。実施例中の部は、重量部である。

【0021】表1に示した組成からなる紫外線硬化型接着剤組成物を常法により調整した。

(実施例 比較例)

【0022】なお、表中に示した各組成の略号は下記の通りである。

- 10 EPA-1 : ビスフェノールA型エポキシアクリレート、日本化薬社製
UA-732 : ポリエーテル系ウレタンアクリレート、日本化薬社製
BP-4EA : エチレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジアクリレート、共栄社製
4EGA : テトラエチレングリコールジアクリレート、共栄社製
ビスコート#150 : テトラヒドロフルフリルアクリレート、大阪有機社製
20 R-561 : フェノキシエチルアクリレート、日本化薬社製
PM-2 : エチレンオキッド変性リン酸ジメタアクリレート、日本化薬社製
イルガキュアー907 : 2-メチル- [4-(メチルチオ)フェニル] -2-モルホリノー1-プロパノン、チバ・スペシャルティケミカル社製 光重合開始剤
イルガキュアー184 : 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チバ・スペシャルティケミカル社製 光重合開始剤
30 イルガキュアー651 : 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、チバ・スペシャルティケミカル社製 光重合開始剤
ルシリンTPO : 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド BASF社製 光重合開始剤
【0023】表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
UA-732	30	30	20	30	30	30
EPA-1			20	10		
BP-4EA	30	20	20		30	20
4EG-A	20	30	20	30	20	30
ビスコート#150	20		20		20	
R-561		20		30		20
PM-2	0.2	0.1	0.3	0.2	0.2	
イカキア-184	5	7			5	
イカキア-651			7	7		5
ルシリンTPO		1	2			2
イカキア-907	0.5	1	1.5	2		
粘度 (mPa·S/25℃)	450	470	520	380	450	520
水抽出PH	4.6	5.3	6.2	6.4	3.6	3.4
反射膜	Au Ag	Au Ag	Au Ag	Au Ag	Au Ag	Au Ag
500h 後 (目視)	○ ○	○ ○	○ ○	○ ○	○ ×	○ ×

【0024】得られた表1の各組成物を用いて以下1～3の方法で接着した。

1. アルミをスパッタしたDVD基板内周上に接着剤組成物を2.5g円状に供給した。
2. 接着剤に空気が入らない様に銀反射膜 (Ag) をスパッタしたDVD基板を乗せて2000rpm、4秒スピコートして貼り合わせた。金反射膜 (Au) をスパッタしたDVD基板も同条件で貼り合わせた。
3. 高圧水銀灯 (80w/cm) を銀または金反射膜側から300ml/cm²照射して硬化、接着させた。

【0025】貼り合わせた光ディスクをカッターを用いてディスク端面より刃を差し込み剥離し、さらに蒸着面より接着剤硬化物をはぎ取った。接着剤硬化物2gを100mlの純水で、110℃、15時間、プレッシャーカッター内で放置した。接着剤硬化物を抽出した水のPH

を測定した。測定値を表1に示した。

【0026】接着後の銀または金反射膜を接着したDVD基板を80℃、85%RH環境下、500時間放置した。目視による反射膜の状態を観察した。観察した結果を以下のように標記し表1に示した。

○・・・接着直後から反射膜に変化が見られない。

△・・・反射膜に変色または、ピンホールが少し見られる。

×・・・反射膜に変色または、ピンホールが大きく見られる。

【0027】

【発明の効果】本発明は、銀化合物の半透明反射膜を使用した貼り合わせ光ディスクにおいて、金を半透明反射膜とした従来の貼り合わせ光ディスクと同等の高い信頼性を得ることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J040 FA141 FA142 FA151 FA152
FA161 FA162 FA212 FA262
FA281 FA282 FA291 FA292
GA02 HB19 HC18 HD05 JB08
KA13 KA22 LA06 MA02 MB05
NA17 NA21 PA32
5D029 RA01 RA30